

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 462 433 A1

3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
29.09.2004 Patentblatt 2004/40

(51) Int Cl. 7: C07C 29/80, C07C 31/12

(21) Anmeldenummer: 04100261.9

(22) Anmeldetag: 26.01.2004

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK

(30) Priorität: 22.03.2003 DE 10312918

(71) Anmelder: Oxeno Olefinchemie GmbH  
45772 Marl (DE)

(72) Erfinder:  
• Beckmann, Andreas, Dr.  
45657, Recklinghausen (DE)  
• Reusch, Dieter, Dr.  
45772, Marl (DE)

### (54) Verfahren zur Abtrennung von 2-Butanol aus tert.-Butanol/Wasser-Gemischen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von 2-Butanol aus tert.-Butanol/Wasser-Gemischen, die bei der Spaltung von tert.-Butanol (TBA), hergestellt aus technischen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen, zu Isobutene und Wasser anfallen. Bei der Spaltung von technischem TBA oder TBA/Wasser-Azeotrop in Isobutene und Wasser, fällt nach Abtrennung des entstandenen Isobutens ein TBA/Wasser-Gemisch an, in dem 2-Butanol (SBA) angereichert ist. Dieses Ge-

misch ist ohne Abtrennung von 2-Butanol nicht zur Herstellung von marktgängigen TBA oder TBA/Wasser-Azeotrop geeignet. Erfindungsgemäß wird das Gemisch zuerst durch Zugabe eines TBA-haltigen Stroms auf eine Konzentration an Wasser gebracht, die kleiner ist als die Grenzkonzentration der die beiden Azeotropen TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie, und anschließend destillativ aufgearbeitet.

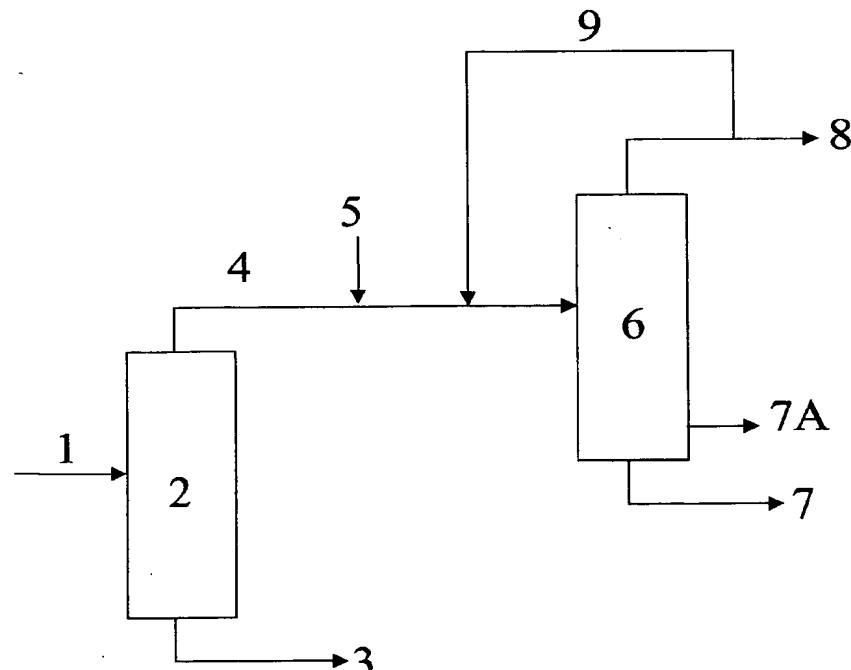


Fig. 2

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von 2-Butanol (im Text auch als sekundäres Butanol oder SBA bezeichnet) aus tert.-Butanol/Wasser-Gemischen, die bei der Spaltung von tert.-Butanol (TBA), insbesondere solchem hergestellt aus technischen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen, zu Isobuten und Wasser anfallen.

[0002] Isobuten ist ein Ausgangsstoff für die Herstellung von Butylkautschuk, Polyisobutylen, Isobuten-Oligomeren, verzweigten C<sub>5</sub>-Aldehyden und C<sub>5</sub>-Carbonsäuren. Weiterhin wird es als Alkylierungsmittel und als Zwischenprodukt zur Erzeugung von Peroxiden eingesetzt.

[0003] In technischen Strömen liegt Isobuten zusammen mit gesättigten und ungesättigten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen vor. Aus diesen Gemischen kann Isobuten wegen der geringen Siedepunktdifferenz bzw. des sehr geringen Trennfaktors zwischen Isobuten und 1-Buten durch Destillation nicht wirtschaftlich abgetrennt werden. Daher wird Isobuten aus technischen Kohlenwasserstoffgemischen dadurch gewonnen, dass Isobuten zu einem Derivat umgesetzt wird, das sich leicht vom übrig gebliebenden Kohlenwasserstoffgemisch trennen lässt, und dass das isolierte Derivat zu Isobuten und Derivatisierungsmittel zurückspaltet wird.

[0004] Üblicherweise wird Isobuten aus C<sub>4</sub>-Schnitten, beispielsweise der C<sub>4</sub>-Fraktion eines Steamcrackers, wie folgt abgetrennt. Nach Entfernung des größten Teils der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Butadien, durch Extraktion(-sdestillation) oder Selektivhydrierung zu linearen Butenen wird das verbleibende Gemisch (Raffinat I oder hydriertes Crack-C<sub>4</sub>) mit Alkohol oder Wasser umgesetzt. Bei der Verwendung von Methanol als Alkohol entsteht Methyl-tert.-butylether (MTBE) und bei Einsatz von Wasser tert.-Butanol (TBA). Nach ihrer Abtrennung können beide Produkte in Umkehrung ihrer Bildung zu Isobuten gespalten werden.

[0005] Die Spaltung von TBA lässt sich leichter als die Spaltung von MTBE durchführen und ergibt weniger Nebenprodukte und ist somit das bevorzugte Verfahren zur Gewinnung von Isobuten. Bevorzugt wird die Spaltung von TBA in Gegenwart einer Säure in der Gas- oder Flüssigphase unter Teilumsatz von TBA durchgeführt.

[0006] Werden zur Herstellung von TBA aus Isobuten Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffströme, die auch lineare Butene enthalten, eingesetzt, entsteht in geringen Mengen auch 2-Butanol (SBA).

[0007] Dies ist solange nicht weiter kritisch, wie das entstandene Reaktionsgemisch in ein reines TBA oder in ein TBA/Wasser-Azeotrop aufgearbeitet wird. Dabei wird wegen des nur geringen 2-Butanolgehalts im Reaktionsgemisch die maximal zulässige 2-Butanolkonzentration von beispielsweise 0,2 Massen-% im TBA oder im TBA/Wasser-Azeotrop nicht überschritten.

[0008] Wird das technische TBA oder TBA/Wasser-Azeotrop allerdings unter Teilumsatz in Isobuten und Wasser gespalten, so fällt nach Abtrennung des entstandenen Isobutens ein TBA/Wasser-Gemisch an, in dem das 2-Butanol (SBA) angereichert ist. Dieses Gemisch ist ohne eine Abtrennung von 2-Butanol nicht zur Herstellung von marktgängigen TBA oder TBA/Wasser-Azeotrop geeignet. Ebenfalls ist es nicht zweckmäßig, aus diesem Gemisch Isobuten zu herzustellen, weil mit zunehmendem 2-Butanolgehalt auch die Konzentration von linearen Butenen im Isobuten steigt, wodurch dessen Spezifikation nicht eingehalten werden kann. Daher ist es notwendig, einen Teil des 2-Butanols unter Vermeidung von TBA-Verlusten auszuschleusen.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem es möglich ist, SBA aus Gemischen, die SBA, TBA und Wasser aufweisen abzutrennen, ohne dass es zu Verlusten an TBA kommt.

[0010] Das Dreistoffgemisch aus SBA, TBA und Wasser ist allerdings destillativ schwierig zu trennen, da in diesem Dreistoffsysteem eine Destillationsgrenzlinie (in der Literatur manchmal auch als Grenzdestillationslinie bezeichnet) verläuft, die das binäre Azeotrop Wasser/TBA bei ca. 11 Massen-% Wasser (in der Literatur sind Werte bei Normaldruck von 10 bis 12,5 Massen-% zu finden) (Punkt B in Fig. 1) mit dem binären Azeotrop Wasser/SBA bei ca. 28 Massen-% Wasser (in der Literatur sind Werte bei Normaldruck von 26,7 bis 32 Massen-% zu finden) (Punkt C in Fig. 1) verbindet. Durch diese Destillationsgrenzlinie werden zwei Destillationsfelder getrennt. Kennzeichnend für das obige Dreistoffsysteem, dargestellt in Figur 1, sind zwei Destillationsfelder: Destillationsfeld 1 im Bereich A-B-C-A und Destillationsfeld 2 im Bereich B-E-D-C-B. Im Destillationsfeld 1 findet man als Schwersieder Wasser, der Leichtsieder in diesem Bereich ist das TBA/Wasser-Azeotrop und der Mittelsieder das SBA/Wasser-Azeotrop, das nicht in reiner Form abgetrennt werden kann.

[0011] Um SBA aus einem TBA-Isobuten-Anlagenverbund auszuschleusen, ist es am wirtschaftlichsten, den SBA-reichsten Strom dazu zu verwenden. Die bei der TBA-Spaltung erhaltenen Ströme weisen aber einen relativ geringen Gehalt an SBA auf. Üblicherweise weisen sie Zusammensetzungen auf, die im Destillationsfeld 1 liegen. Meistens enthalten diese Ströme auch noch geringe Mengen weiterer Stoffe, deren Gegenwart man in diesem Zusammenhang allerdings nicht zu betrachten braucht. Versucht man ein solches Gemisch mit einer Zusammensetzung im Bereich des Destillationsfeldes 1 destillativ aufzuarbeiten, kann man entweder reines Wasser als Schwersieder und ein Gemisch aus SBA/TBA/Wasser als Kopffraktion gewinnen oder aber im Destillat einer Kolonne als leichtestesiedendes Gemisch das TBA/Wasser-Azeotrop und im Sumpf eine höher siedende Mischung aus SBA/TBA/Wasser mit einem hohen Wasseranteil erhalten. Man kann also aus Massenbilanzgründen und aufgrund des ungünstigen Verlaufs der Destillationslinien in keiner Weise den Gehalt an SBA derart erhöhen, dass eine Ausschleusung dieses Stroms wirtschaftlich ist.

schaftlich sinnvoll ist. Auch die im System vorhandene Mischungslücke (siehe Figur 1: C-F-G-C) kann nicht wirtschaftlich für die Trennung der Komponenten oder deren Anreicherung verwendet werden.

[0012] Überraschenderweise wurde aber gefunden, dass aus einem Produktionsstrom, der Wasser, SBA und TBA aufweist und dessen Zusammensetzung im Bereich des Destillationsfelds 1 liegt, insbesondere aus einem Produktionsstrom, in dem SBA angereichert ist, SBA praktisch ohne Verluste an TBA abgetrennt werden kann, wenn dem als Einsatzgemisch verwendeten Produktionsstrom soviel TBA zugemischt wird, dass das erhaltene Gemisch eine Zusammensetzung aufweist, die im Bereich des Destillationsfelds 2 liegt und somit das Gemisch destillativ in SBA und in ein TBA/Wasser-Gemisch aufgetrennt werden kann.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Abtrennung von SBA aus einem technischen Gemisch, das SBA, TBA und Wasser aufweist, wobei der Massenanteil an Wasser in diesem Gemisch größer ist als die Grenzkonzentrationen der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie, also das Gemisch hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung im Bereich des Destillationsfelds 1 liegt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass durch Zugabe von TBA die Wasserkonzentration im Gemisch soweit abgesenkt wird, dass erhaltene Gemisch hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung einen Massenanteil an Wasser aufweist, der kleiner ist als die Grenzkonzentration der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie also hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung im Bereich des Destillationsfeld 2 liegt, und dass dieses Gemisch destillativ in einen SBA aufweisenden Strom und einen überwiegend TBA und Wasser aufweisenden Strom getrennt wird.

[0014] Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt also die SBA-Abtrennung aus einem Gemisch, welches sich bezüglich des Dreistoffsystems SBA,/TBA/Wasser im Destillationsfeld 1 befindet durch Zugabe eines TBA-haltigen Stroms zu diesem Gemisch, wodurch die Zusammensetzung des Dreistoffsystems in das Destillationsfeld 2 verschoben wird, und anschließende Destillation.

[0015] Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es nun möglich SBA aus Gemischen abzutrennen, die SBA, TBA und Wasser aufweisen, wobei der Massenanteil an Wasser in diesen Gemischen größer ist als die Grenzkonzentrationen der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie, und damit rein destillativ nicht trennbar sind. Durch die Verwendung eines TBA-haltigen Stroms, der vorzugsweise weniger als 12 Massen-% Wasser sowie eventuell geringe Mengen an Hochsieder (wie z.B. aus Oligomerisierung von Isobuten hervorgegangene C<sub>8</sub>- oder C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe, C<sub>8</sub>-Alkohole) und/oder geringen Mengen Leichtsieder (wie z.B. Isobuten oder andere C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe) aufweist zur Veränderung der Konzentration im Gemisch kann auf die Verwendung von Schleppmitteln oder anderen Fremdstoffen verzichtet werden, so dass eine aufwändige Abtrennung dieser Hilfsstoffe vermieden werden kann und die Gefahr der Verunreinigung der Produkte durch diese Hilfsstoffe bei der Aufarbeitung ausgeschlossen wird. Dieser TBA-Strom kann bevorzugt aus einer Anlage zur Herstellung von wasserfreiem TBA gewonnen werden.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend beschrieben, ohne dass das Verfahren auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von 2-Butanol (SBA) aus einem technischen Gemisch, das 2-Butanol, tert.-Butanol (TBA) und Wasser aufweist, wobei der Massenanteil an Wasser in dem Gemisch größer ist als die Grenzkonzentrationen der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie, also das Gemisch hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung im Bereich des Destillationsfelds 1 liegt, zeichnet sich dadurch aus, dass die Wasserkonzentration des Gemisches durch Zugabe eines TBA-haltigen Stroms soweit abgesenkt wird, dass das erhaltene Gemisch hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung einen Massenanteil an Wasser aufweist, der kleiner ist als die Grenzkonzentration der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie, also hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung im Bereich des Destillationsfeld 2 liegt, und dass dieses Gemisch destillativ in einen SBA aufweisenden Strom und einen TBA und Wasser aufweisenden Strom getrennt wird.

[0018] Vorzugsweise wird ein TBA-haltiger Strom zugemischt, der einen Wassergehalt von kleiner 12 Massen-%, bevorzugt kleiner 10 Massen-% und besonders bevorzugt kleiner 5 Massen-% aufweist. Der TBA-haltige Strom kann von 90 bis 99,99 % TBA aufweisen. Neben TBA und gegebenenfalls Wasser kann der TBA-haltige Strom außerdem eventuell geringe Mengen (von 0,0001 bis 5 Massen-%) an Hochsieder (wie z.B. aus Oligomerisierung von Isobuten hervorgegangene C<sub>8</sub>- oder C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe, C<sub>8</sub>-Alkohole) und/oder Leichtsieder (wie z.B. Isobuten oder andere C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe) aufweisen.

[0019] Es kann vorteilhaft sein, wenn dem technischen Gemisch vor der Zugabe des TBA-haltigen Stroms destillativ Wasser entzogen wird. Durch Destillation des technischen Gemisches wird dieses in ein wasserreiches Sumpfprodukt und ein Kopfprodukt aufgetrennt, welches einen Wassergehalt aufweist, der zwar größer ist als die Grenzkonzentration der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie, also hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung im Bereich des Destillationsfeld 1 liegt, aber geringer als die ursprüngliche Konzentration an Wasser ist. Das so vorbehandelte technische Gemisch wird dann erfindungsgemäß durch Zugabe eines TBA-haltigen Stroms erfindungsgemäß aufgearbeitet. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass nur eine relativ

geringe Menge an TBA-haltigem Strom zugegeben werden muss, um die Konzentration des Gemisches so zu verändern, dass diese im Bereich des Destillationsfeldes 2 liegt.

[0020] Das Gemisch, welchem ein TBA-haltiger Strom zugegeben wurde, und das destillativ aufgearbeitet wird, weist vorzugsweise einen Wassergehalt von kleiner 10 Massen-% bezogen auf das Dreikomponentensystem SBA/TBA/Wasser auf. Wesentlich ist aber dass das Gemisch hinsichtlich seines Wassergehaltes im Destillationsfeld 2 liegt, also einen Massenanteil an Wasser kleiner als der Wassergehalt eines Gemisches mit einer Zusammensetzung entsprechend der die Azeotrope SBA/Wasser und TBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie B-C aufweist. Vorrangig beträgt der Wassergehalt bezogen auf das Dreikomponentensystem SBA/TBA/Wasser bei SBA-Gehalten von 0,0001 bis 6 Massen-% weniger als 11 Massen-%, bevorzugt weniger als 10 Massen-% und besonders bevorzugt weniger als 9,5 Massen-%. Bei SBA-Gehalten von 6,01 bis 15 Massen-% beträgt der Wassergehalt bezogen auf das Dreikomponentensystem SBA/TBA/Wasser bevorzugt weniger als 15 Massen-%, bevorzugt weniger als 14 und besonders bevorzugt weniger als 13 Massen-%. Weiterhin kann das Gemisch bis zu 5 Massen-%, vorzugsweise bis zu 3 Massen-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 0,01 Massen-% an weiteren Stoffen, beispielsweise C<sub>8</sub>-Olefinen oder -Alkoholen, aufweisen.

**[0021]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass das Gemisch, welchem ein 1BA-haltiger Strom zugegeben wurde, destillativ in eine 2-Butanol aufweisende Fraktion aufgetrennt wird, die weniger als 1 Massen-%, bevorzugt weniger als 0,5 Massen-% tert.-Butanol aufweist. Das 2-Butanol, das bei der destillativen Aufarbeitung abgetrennt wird, kann aus der Dampfphase eines Verdampfers einer Kolonne oder dampfförmig oder flüssig als Seitenstrom im Abtriebsteil dieser Kolonne entnommen werden.

**[0022]** Das bei der destillativen Auftrennung des Gemisches, dem ein TBA-haltiger Strom zugeführt wurde, als Destillat erhaltene Kopfprodukt, kann zumindest teilweise dem technischen Gemisch, dem ein TBA-haltiger Strom zugegeben wird, zugemischt werden. Je nach Ausgangskonzentration des technischen Gemisches und gegebenenfalls erfolgter destillativer Wasserabtrennung kann es sein, dass das Dreistoffgemisch eine Konzentration in der Nähe der Destillationsgrenzlinie B-C aufweist. Bei einer solchen Zusammensetzung kann es sogar ausreichend sein, dass nur ein geringer TBA-haltiger Strom mit einem Teil, des als Destillat erhaltenen Kopfprodukts der Kolonne dem technischen Gemisch zugegeben wird, da auch auf diese Weise die Zusammensetzung des Gemisches in das Destillationsfeld 2 verschoben werden kann.

**[0023]** Die destillative Auf trennung von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Stoffstromen, insbeson-  
dere des Gemisches, dem ein TBA-haltiger Strom zugegeben wurde, kann in einer oder mehreren Kolonne(n) mit  
Einbauten, die aus Böden, rotierenden Einbauten, ungeordneten und/oder geordneten Packungen bestehen, durch-  
geführt werden. Vorzugsweise erfolgt die destillative Trennung dieses Gemisches in einer einzigen Kolonne.

Bei den Kolonnenböden können folgende Typen zum Einsatz kommen:

[0024] Böden mit Bohrungen oder Schlitzen in der Bodenplatte.

**[0024] Boden mit Böhrungen aus Bohrern**  
Räden mit Hälsen oder Kaminen, die von Glocken, Kappen oder Hauben überdeckt sind.

**Böden mit Hälften oder Kämmen, die von einem oder mehreren beweglichen Ventilen überdeckt sind.**

## Böden mit Bohrungen in der Böschung Böden mit Sonderkonstruktionen

**[0025]** In Kolonnen mit rotierenden Einbauten wird der Rücklauf entweder durch rotierende Trichter versprührt oder mit Hilfe eines Rotors als Film auf einer beheizten Rohrwand ausgebreitet.

**[0026]** In dem erfundungsgemäßen Verfahren verwendete Kolonnen können regellose Schüttungen mit verschiedenen Füllkörpern eingesetzt werden. Sie können aus fast allen Werkstoffen - Stahl, Edelstahl, Kupfer, Kohlenstoff, Steinzeug, Keramik, Glas, Holz, Kunststoffen, Metalllegierungen, keramischen Füllkörpern, gefüllten

bestehen. Beispiele solcher Packungen sind Sulzer Gewebepackungen BX, Sulzer Lamellenpackungen Mellapak aus Metallblech, Hochleistungspackungen wie MellapakPlus, Strukturpackungen von Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) und Kühni (Rombopak).

[0028] Die Kolonne (2) zur Vorentwässerung des als Eau de Cologne gesetzten technischen Gemisches hat eine theoretische Trennstufenzahl von 3 bis 50, insbesondere eine von 6 bis 40 auf. Der Zulaufboden hängt von der Zusammensetzung des Gemisches im Destillationsfeld 1 ab. Die Einspeisung des Zulaufs erfolgt bevorzugt auf den, von oben gezählten, 2. bis 55. theoretischen Boden, insbesondere auf den 3. bis 35.

**[0029]** Die zur Trennung des durch Zugabe des TBA-haltigen Stroms erhaltenen Gemisches eingesetzte Kolonne weist vorzugsweise eine theoretische Trennstufenzahl von 5 bis 70, bevorzugt eine theoretische Trennstufenzahl von

weist vorzugsweise eine Theoriezeit von 10 bis 60 auf. Der Zulaufboden hängt von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Einspeisung des Gemisches auf den, von oben gezählten, 2. bis 55. theoretischen Boden, insbesondere auf den 3. bis 35. erfolgt. (2) ... (2) beträgt bevorzugt von 0,01 bis 15 bar abs. (bara). Die beiden

[0030] Der Betriebsdruck der Kolonnen (2) und (6) beträgt bevorzugt von 0,01 bis 15 bar,abs. (bara). Die beiden

Kolonnen zur Abtrennung von Wasser aus dem technischen Gemisch vor der Zugabe des TBA-haltigen Stroms (Vorkolonne) und die Kolonne zur destillativen Trennung des nach Zugabe des TBA-haltigen Stroms erhaltenen Gemisches werden bei gleichen oder unterschiedlichen Drücken betrieben. Bei gleichem Druck werden die Kolonnen vorzugsweise bei 0,5 bis 10 bara, bei unterschiedlichem Druck liegt vorzugsweise der Druck im Bereich von 0,5 bis 10 bara für die Vorkolonne und im Bereich von 0,1 bis 10 bara für die Kolonne (6).

[0031] Bei der Destillation des durch Zugabe des TBA-haltigen Stroms erhaltenen Gemisches fällt ein Sumpfprodukt als Strom an, das 2-Butanol und gegebenenfalls Hochsieder enthält. Der Gehalt an TBA darin beträgt vorzugsweise kleiner 2 Massen-%, bevorzugt kleiner 1,7 Massen-%. Als Kopfprodukt wird ein Gemisch aus TBA, Wasser und gegebenenfalls Leichtsieder abgezogen. Der Gehalt an 2-Butanol im Kopfprodukt beträgt vorzugsweise kleiner 4 Massen-%, insbesondere kleiner 3 Massen-%. Im Sumpf der Kolonne lässt sich 2-Butanol ohne oder nahezu ohne Hochsieder gewinnen, indem das 2-Butanol aus der Dampfphase des Verdampfers oder dampfförmig oder flüssig als Seitenstrom im Abtriebsteil der Kolonne abgezogen wird.

[0032] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen aus dem Gemisch abgetrennten TBA-Fraktionen können für die bekannten Zwecke verwandt werden. Beispielsweise können sie als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Isobuten dienen. Gegebenenfalls darin enthaltene Leichtsieder können destillativ abgetrennt werden.

[0033] Das abgetrennte 2-Butanol kann für die üblichen technischen Anwendungen genutzt werden. So kann es z. B. als Vorstufe für Methyl-ethylketon, als Lösemittel für Lacke und Harze, als Bestandteil von Bremsflüssigkeiten sowie als Bestandteil von Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Darüber hinaus findet es Verwendung bei der Herstellung von Duftstoffen, Farbstoffen und Benetzungsmitteln.

[0034] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann 2-Butanol ohne Verluste von TBA aus beliebigen ternären Gemischen aus TBA, SBA und Wasser, die im Destillationsfeld 1 liegen, abgetrennt werden. Dies gelingt selbst dann noch, wenn die Gemische zusätzlich bis zu 5 Massen-% Hochsieder (wie z.B. aus Oligomerisierung von Isobuten hervorgegangene C<sub>8</sub>- oder C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe, C<sub>8</sub>-Alkohole) und/oder Leichtsieder (wie z.B. Isobuten oder andere C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe) aufweisen. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann also 2-Butanol, insbesondere 2-Butanol, welches einen Gehalt an tert.-Butanol von vorzugsweise kleiner 1, bevorzugt kleiner 0,5 Massen-% aufweist, hergestellt werden.

[0035] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere TBA-Ströme, in denen 2-Butanol angereichert ist, aus Anlagen, in denen Isobuten aus TBA durch Wasserabspaltung hergestellt wird, eingesetzt. Diese Ströme enthalten meistens C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und Folgeprodukte von C<sub>4</sub>-Olefinen als weitere Komponenten.

[0036] Das Blockschema einer Anlage, in der eine spezielle Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden kann, zeigt die Abbildung in Fig. 2. Das als Edukt dienende technische Gemisch (1), welches eine Zusammensetzung im Destillationsfeld 1 aufweist, wird zunächst in einer Kolonne (2), auch Vorkolonne genannt, derart aufgearbeitet, dass im Sumpf der Vorkolonne ein wasserreicher Strom (3) ausgeschleust wird. Dem auf diese Weise vorentwässerten technischen Gemisch (4), welches immer noch eine Zusammensetzung im Destillationsfeld 1 aufweist, wird nun soviel eines TBA-haltigen Stroms (5) zugegeben, dass das erhaltene Gemisch eine Zusammensetzung aufweist, die im Destillationsfeld 2 liegt. Optional kann diesem Gemisch ein Teil (9) des Destillats (8) aus Kolonne (6) zugegeben werden, wobei durch Zugabe dieses Stroms die Zusammensetzung nicht so verändert werden darf, dass die Zusammensetzung nicht mehr im Destillationsfeld 2 liegt. Dieses Gemisch wird in die Kolonne (6) eingeleitet und in dieser in ein Sumpfprodukt (7) mit dem abzutrennenden 2-Butanol und in ein Kopfprodukt (8), das TBA, Wasser und gegebenenfalls Leichtsieder enthält, getrennt. Der Destillatstrom (8) kann ganz oder teilweise direkt als Zulauf im Anlagenteil einer TBA-Spaltung wieder eingesetzt werden. Optional wird Kolonne (6) bei einem anderen Druck als Kolonne (2) betrieben. Um 2-Butanol mit einem geringen Anteil an Hochsiedern zu gewinnen, kann dieses Produkt aus der Dampfphase des Verdampfers oder dampfförmig oder flüssig als Seitenstrom (7A) im Abtriebsteil der Kolonne (6) abgezogen werden.

[0037] Um das erfindungsgemäße Verfahren in seiner einfachsten Ausführungsvariante zu betreiben, wird auf die Kolonne (2) verzichtet und dem technischen Gemisch wird direkt ein entsprechend großer TBA-haltiger Strom (5) zugegeben, so dass die Zusammensetzung des Gemisches im Destillationsfeld 2 liegt. Dieser Strom wird wiederum nach optionaler Zumischung von Strom (9) in die Kolonne (6) eingespeist und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

[0038] Gewöhnliche Bauteile wie Pumpen, Verdichter, Ventile, Wärmetauscher und Verdampfer sind in den Blockschaltbildern nicht dargestellt, jedoch selbstverständliche Bauteile einer Anlage.

[0039] Das folgende Beispiel soll die Erfindung erläutern, ohne die Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

#### Beispiel

[0040] Die Abtrennung von SBA erfolgte in einer nach Figur 2 realisierten Anlage, mit der Besonderheit, dass Strom (7A) und (9) entfielen. Der Kolonnendurchmesser der Kolonne (2) betrug dabei 50 mm. Es wurde eine Metall-Destillations-Packung mit 12 theoretischen Stufen installiert, der Zulauf erfolgte auf der, von oben gezählten, 7. theoretischen

EP 1 462 433 A1

5 Stufe. Der Kolonnendurchmesser der Kolonne (6) betrug ebenfalls 50 mm. Es wurde eine Metall-Destillations-Packung mit 20 theoretischen Stufen installiert, der Zulauf erfolgte auf der, von oben gezählten, 6. theoretischen Stufe. Der Zulauf (1) wurde aus der großtechnischen Anlage entnommen und für die Versuche verwendet. Die Stromnummern in der folgenden Tabelle sind die gleichen wie in Figur 2. Das Destillat (4) der Kolonne (2) wurde gesammelt und zum Teil als Zulauf zur zweiten Kolonne (6) eingesetzt. Komponenten mit einer Konzentration kleiner als 0,1 Massen-Teile im Gemisch sind in der Regel nicht in der Tabelle aufgeführt.

Stromnummer	Strombezeichnung	Massenfluss [kg/h]	Stromzusammensetzung in Massen-Teile
10 1	Frisch-Zulauf	1,80	63,5 Wasser 30,2 TBA 4,5 2-Butanol 1,7 C <sub>8</sub> -Alkohol 0,1 sonstige Stoffe
15 3	Abwasser	1,03	96,9 Wasser 0,1 TBA 0,1 2-Butanol 2,9 C <sub>8</sub> -Alkohol
20 4	Vorentwässertes Gemisch, Destillat der Kolonne (2)	0,77	18,9 Wasser 70,3 TBA 10,4 2-Butanol 0,1 C <sub>8</sub> -Alkohol 0,3 sonstige Stoffe
25 4	Vorentwässertes Gemisch, Zulauf zur Kolonne (6)	0,75	18,9 Wasser 70,3 TBA 10,4 2-Butanol 0,1 C <sub>8</sub> -Alkohol 0,3 sonstige Stoffe
30 5	Frisch-TBA	0,75	0,004 Wasser 99,8 TBA 0,15 2-Butanol 0,01 C <sub>8</sub> -Alkohol 0,036 sonstige Stoffe
35 7	Sumpf der Kolonne (6)	0,08	0,3 TBA 96,7 2-Butanol 1,2 C <sub>8</sub> -Alkohol 1,9 sonstige Stoffe
40 7A	Seitenstromentnahme der Kolonne (6)	entfällt	
45 8	Destillat der Kolonne (6)	1,42	10,0 Wasser 89,6 TBA 0,4 2-Butanol 0,1 sonstige Stoffe
50 9	Recyclestrom	entfällt	

50 [0041] Die Kolonne (2) wurde bei 1 bara mit einem Rücklaufverhältnis von 3,5 betrieben. Kolonne (6) wurde bei 1 bara mit einem Rücklaufverhältnis von 4 betrieben.

[0042] Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Abtrennung von SBA einfach möglich, wobei die Verluste an TBA auf den geringen Anteil im Kopfprodukt der Kolonne beschränkt sind.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von 2-Butanol (SBA) aus einem technischen Gemisch, das 2-Butanol, tert.-Butanol (TBA) und Wasser aufweist, wobei der Massenanteil an Wasser in dem Gemisch größer ist als die Grenzkonzentration der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Wasserkonzentration des Gemisches durch Zugabe eines TBA-haltigen Stroms soweit abgesenkt wird, dass das erhaltene Gemisch hinsichtlich seiner SBA/TBA/Wasser-Zusammensetzung einen Massenanteil an Wasser aufweist, der kleiner ist als die Grenzkonzentration der die beiden Azeotrope TBA/Wasser und SBA/Wasser verbindenden Destillationsgrenzlinie, und dass dieses Gemisch destillativ in einen SBA aufweisenden Strom und einen TBA und Wasser aufweisenden Strom getrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** ein TBA-haltiger Strom zugemischt wird, der einen Wassergehalt von kleiner 12 Massen-% aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** ein TBA-haltiger Strom zugemischt wird, der einen Wassergehalt von kleiner 5 Massen-% aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** dem technischen Gemisch vor der Zuführung des TBA-haltigen Stroms in einer Kolonne Wasser entzogen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** dem technischen Gemisch, dem ein TBA-haltiger Strom zugegeben wird, zusätzlich ein Teil des bei der destillativen Auftrennung dieses Gemisches als Destillat anfallenden Stroms, der Wasser und TBA aufweist, zugemischt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das Gemisch, welchem ein TBA-haltiger Strom zugegeben wurde, und der destillativ aufgearbeitet wird, einen Wassergehalt von kleiner 10 Massen-% bezogen auf das Dreikomponentensystem SBA/TBA/Wasser aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das Gemisch, welchem ein TBA-haltiger Strom zugegeben wurde, in eine 2-Butanol aufweisende Fraktion getrennt wird, die weniger als 1 Massen-% tert.-Butanol aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** 2-Butanol, das bei der destillativen Aufarbeitung abgetrennt werden, aus der Dampfphase eines Verdampfers einer Kolonne oder dampfförmig oder flüssig als Seitenstrom im Abtriebsteil dieser Kolonne entnommen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Kolonne zur Abtrennung von Wasser aus dem technischen Gemisch vor der Zugabe des TBA-haltigen Stroms und die Kolonne zur destillativen Trennung des nach Zugabe des TBA-haltigen Stroms erhaltenen Gemisches bei unterschiedlichen Drücken betrieben werden.
10. 2-Butanol, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

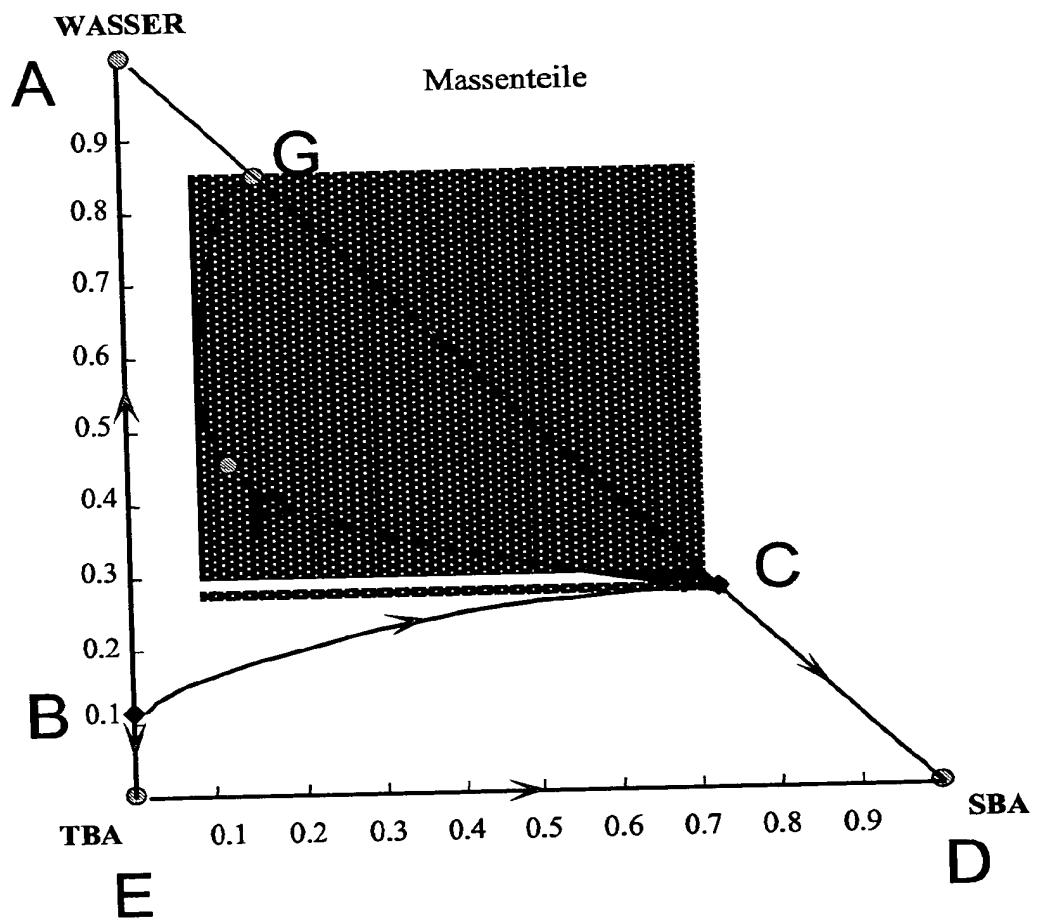
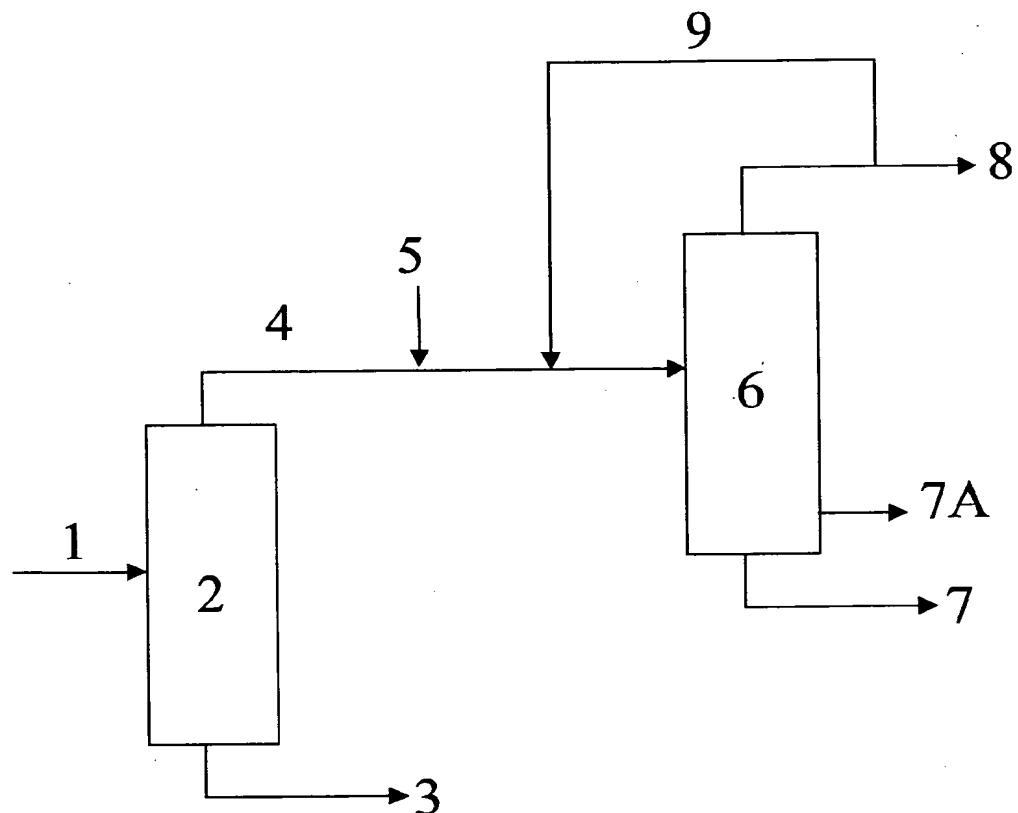


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY



**Fig. 2**

Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 10 0261

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	
A	<p>DATABASE CHEMABS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; INASHIMA, MAKOTO ET AL: "Purification of a crude tert-butyl alcohol" XP002279771 gefunden im STN Database accession no. 1975:605762 * Zusammenfassung * &amp; JP 500 163 39B B4 (MARUZEN OIL COMPANY, LTD., JAPAN) 12. Juni 1975 (1975-06-12) -----</p>	1	C07C29/80 C07C31/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
			C07C
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	12. Mai 2004		Bonnevalle, E
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 10 0261

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 50016339B B4	12-06-1975	JP 50016339 B	12-06-1975
-----			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**